

安徽枞阳陈家山遗址青铜渣初步研究

李延祥¹ 崔春鹏² 李辰元¹ 谭宇辰¹ 唐杰平³ 王乐群⁴

(1. 北京科技大学 科技史与文化遗产研究院;

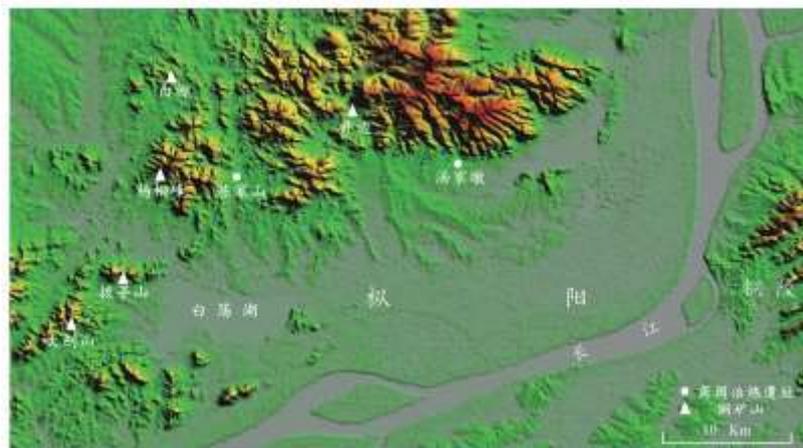
2. 中国国家博物馆; 3. 铜陵市博物馆; 4. 枞阳县博物馆)

【摘要】: 枞阳陈家山遗址是皖西南地区新发现的一处商周时期青铜冶金遗存, 本文报道了该遗址 14 枚炉渣的科学分析结果。炉渣中不仅存在红铜、锡青铜冶炼渣, 还发现有砷青铜、砷锡青铜冶炼渣。青铜冶炼流程为两步法, 所用锡料可能来自赣北。本文对于全面认识长江中下游早期冶金技术以及产业格局具有重要的学术价值, 并指出商周时期这种锡、砷青铜冶金并行的现象是值得重视的。

【关键词】: 枞阳 陈家山 锡青铜 砷青铜 西周

2015 年 4 月作者等对陈家山遗址进行了考察。该遗址位于安徽省铜陵市枞阳县金社乡桃山村(图一), 东距出土有冶铸遗物的汤家墩遗址约 15 公里^[1], 东北距井边东周采矿遗址约 13 公里, 西北距白柳铜矿约 10 公里, 西距沙河约 160 米, 沙河即发源于白柳铜矿附近。遗址地势隐蔽, 位于小盆地中央的低山阳坡条状台墩上, 高出周围地面约 5~6 米, 面积逾 10000 平方米, 其年代为新石器晚期、商周。本次考察发现遗址顶部暴露文化遗物较多, 并发现一定数量的炉渣散布。

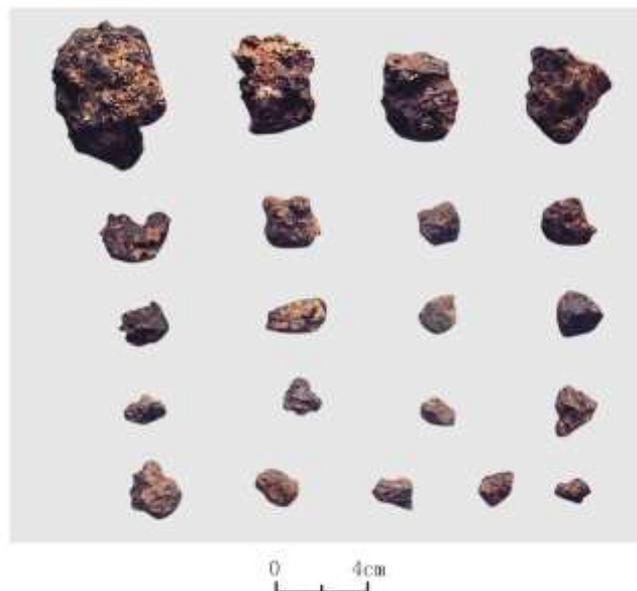
遗址顶部东南端有高约 2 米的凸起小平台, 应属未经土地平整的原始堆积。小平台断面可分为 4 层(图二): (1)层土色深灰褐色, 夹杂少量陶片、木炭及红烧土颗粒。(2)层土色浅灰褐色, 夹杂少量陶片、木炭及红烧土颗粒。(3)层土色灰褐色, 夹杂陶片、木炭及红烧土颗粒。(4)层土色黄褐色, 质地较纯, 仅见少量木炭及红烧土粒。从(1)、(3)、(4)层中提取炭样 4 枚送至北京大学进行加速器质谱碳十四测年, 树轮校正采用牛津大学 Oxfordv4.1 软件进行, 以帮助判断冶金活动的相关年代。



图一枞阳陈家山遗址地形图



图二枞阳陈家山遗址及其顶部断面清理



图三陈家山遗址采集炉渣

一、科学分析

采集到 14 枚炉渣（图三），长在 1.8~4.3 厘米之间，形状不规则，多呈黑褐色或灰褐色非玻璃态，质地较硬，断面一般可见较多小气孔，有的还可见灰白状岩石残余。样品经截取、镶嵌、抛光、喷碳后，使用德国 ZEISS EVO18 型扫描电子显微镜配备 BRUKR Nanu XFlash Detector5010 型 X 射线能谱仪进行物相观察及成分测定，分析结果如下。

除样品 24436、24441 高 Si、Al 外，其余 12 枚炉渣均为高铁型。样品基体可见黑褐色玻璃相、深灰色树突状或板块状铁橄榄石、浅灰色类椭球形或鳍翅状浮氏体。若以是否夹杂有 Sn 或 As 的金属颗粒为标准，这批样品可分为 4 类。

第1类5枚(24436、24440、24442、24446、24448)。都未见含 Sn 或 As 的金属颗粒。炉渣中有低 Fe 的 Cu 颗粒, 少量白冰铜、Pb、Bi 颗粒。24436 目测、电镜下均可观察到炉渣基体受耐火材料显著影响, 其中弥散分布有红铜、重晶石(BaSO₄)颗粒。

第2类5枚(24441、24443、24445、24447、24451)。都见有锡青铜颗粒而未见含 As 的金属颗粒(图四~六)。炉渣中可见低 Fe 或低 S 的锡青铜颗粒、Sn-Fe-O 矿物颗粒以及 Cu 氧化产物, 还可见白冰铜、重晶石(BaSO₄)物相。24441 目测、电镜下均可观察到炉渣基体受耐火材料显著影响, 其余4枚第2类炉渣基体 FeO、S 的平均值(60.43%、1%)明显高于第1类炉渣(49.17%、0.35%)。

第3类2枚(24449、24453)。都见有含 As 的金属颗粒而未见含 Sn 的金属颗粒(图七、八)。24453 浮氏体中可见较高 Fe 的砷青铜颗粒。24449 低 As 白冰铜内弥散分布有含 S 的 As-Fe-Cu 化合物颗粒, 推测该类白冰铜为砷青铜颗粒形成中的过程产物。

第4类2枚(24438、24439)。都发现砷锡青铜颗粒(图九、一〇)。炉渣中可见低 Fe 的砷锡青铜颗粒、低 Fe 的锡青铜颗粒、Sn-Fe-As 化合物颗粒、白冰铜颗粒。

二、讨论

综合陶片以及地层断面碳十四校正分析, 推测遗址的主体年代为西周。从炉渣所夹杂金属颗粒的成分判断, 该遗址青铜冶金产品包括红铜、锡青铜、砷青铜、砷锡青铜4类。4类炉渣均为高 Fe 型, Fe 含量远高于常规熔炼渣, 基体中铜氧化物相也不明显, 推测它们均为冶炼还原渣。考虑到这批炉渣的基体成分与大冶香炉山遗址冶炼青铜的炉渣较为相似^[2], 陈家山遗址中可能同时含有冶炼红铜和有意识添加合金料冶炼青铜的两种活动。

青铜冶炼工序推测为两步法: 首先冶炼含 Fe 较高的 Cu 氧化矿石, 红铜基本还原完成排出第1类渣(可多次), 紧接着向含有 Cu 液的炉内加入铜矿石与锡、砷矿石继续冶炼生产青铜, 并排出含有相应青铜颗粒的青铜渣。

第1类红铜冶炼渣代表的红铜冶炼工序是该遗址青铜生产的基础。从该类炉渣中铜主要以金属铜颗粒及少量白冰铜颗粒的事实看, 冶炼红铜所使用的矿石应属氧化矿石并残留有少量硫化矿石; 该类炉渣中伴生有少量铅铋颗粒表明铜矿石中应伴生有这两种重金属元素; 24436 中散布的重晶石(BaSO₄)物相, 但所有炉渣基体中未检出明显的钡, 表明所用铜矿石仅伴生少量的钡。陈家山遗址附近黄竹园^[3]、陈庄^[4]、杨柳峰^[5]、桂花井^[6]、白柳^[7]等地皆有铜矿存在, 其中距陈家山遗址约6公里的杨柳峰矿区报道有古代开采遗迹, 多处矿点伴生有重晶石。距陈家山遗址东北约12公里的井边铜矿也报道有东周开采遗迹^[8]。因此, 陈家山遗址的铜矿料可能来自上述附近矿区。

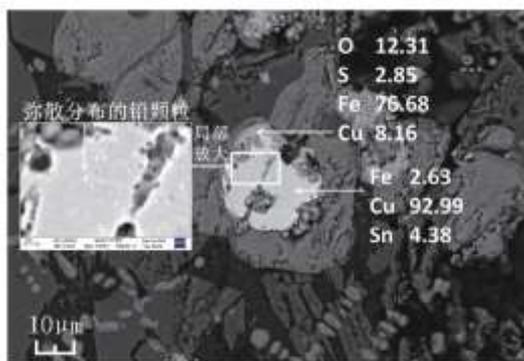
第2类锡青铜冶炼渣基体中除可见锡青铜颗粒外, 还可见 Sn-Fe-O 矿物颗粒, 二者共存关系密切, 青铜冶炼中的锡料推测以 SnO₂、Sn-Fe-O 矿物的形式添加。第2类炉渣含 FeO 量比第1类炉渣高约10%, 表明锡矿料中带有较高的铁, 同时也佐证了引入的锡料是以含铁锡矿料的形式而非金属锡的形式。

值得注意的是第2类炉渣检出的 Sn-Fe-O 矿物颗粒的属性。通常认为锡的主要工业矿物是锡石(SnO₂), 但近年研究显示水锡石(Varlamoffite)在世界各大锡矿区都有发现, 也是重要锡矿物。水锡石早期定义的分子式为(Sn、Fe)(O、OH)₂, 后有研究指出水锡石并非单独矿物, 是胶状的锡石+水针铁矿, 故水锡石总是含有大量的铁质, 没有明确的化学成分、矿物分子式及物理性质^[9]。本文检测的 Sn-Fe-O 矿物颗粒应属水锡石的在冶炼时没有被充分还原的残留物。

目前安徽境内尚无锡矿的地质报道, 长江中下游沿江一带产锡的地区只有赣北。赣北锡矿区地理位置特殊, 处于长江水系以及南北文化交流的路口, 瑞昌铜岭古矿开采年代早至中高^[10], 德安石灰山^[11]、九江神墩^[12]、共青城陈家墩^[13]、共青城猪山垅^[14]、清江吴城^[15]等遗址均出土有早期铸范, 说明这里有着较好的冶金考古背景。赣北锡矿区已知产锡地点如德安县彭山锡矿田^[16]、

浮梁县八字脑锡矿田^[17]、永修县云山锡矿田^[18]、武宁一上高县九岭山锡矿田^[19]。

以德安彭山锡矿田为例^[20]，该矿典型矿(化)点有尖峰坡、坡西、红花尖、曾家垅、培家垅、黄金洼、下鞭山、团坡山、舒家、彭山西、付山陈、垅里甘、下头曾等，且多处为浅成脉状，锡石重砂异常面积达 200 余平方千米。作者曾对德安锡矿田采集的原生锡矿石进行检测，除发现锡石(SnO₂)、黄锡矿(Cu₂FeSnS₄)等矿物之外，也多次发现 SnFe-O 物相即水锡矿物相(图一一)。联系到长江中下游普遍发现以夹砂红褐陶、印纹硬陶、原始瓷为代表的文化互动共性遗物，陈家山遗址锡料来源最可能是赣北地区的原生锡矿，而长江水系可能在锡料输送上发挥了重要的纽带作用。



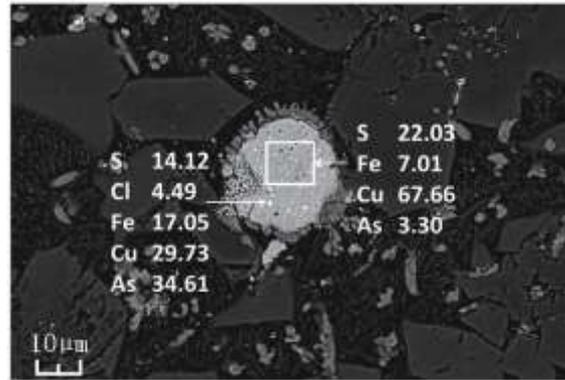
图四 24447 锡青铜颗粒



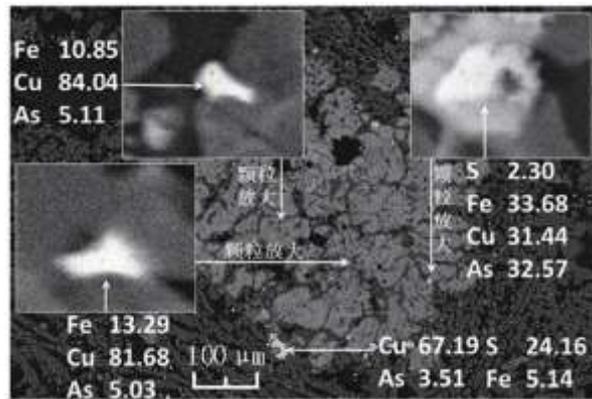
图五 24451 锡青铜及 Sn-Fe-O 矿物颗粒



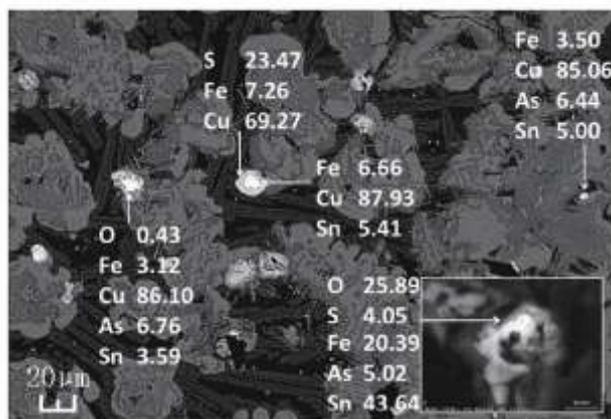
图六 24451 铜及锡青铜风化物



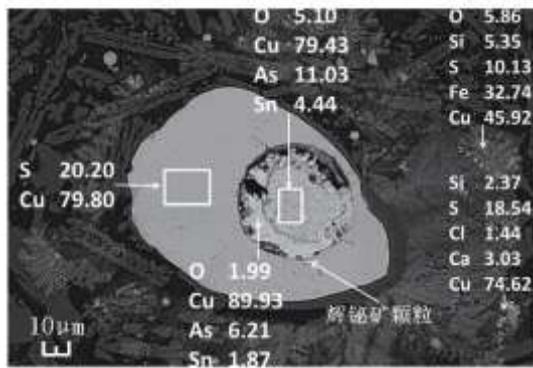
图七 24449 冰铜中弥散分布的高 As 颗粒



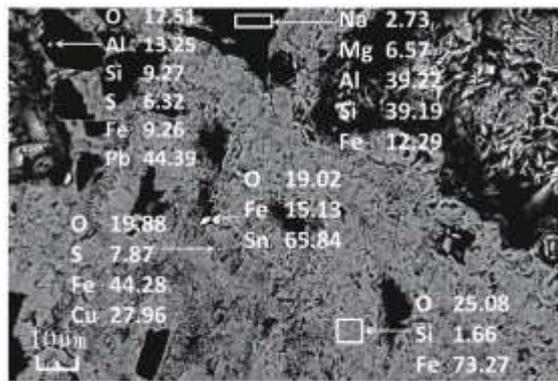
图八 24453 浮氏体中较多砷青铜颗粒



图九 24438 砷锡青铜、锡青铜颗粒



图一O24439 局部锈蚀的砷锡青铜颗粒



图一一培家垅锡矿石 Sn-Fe-O 矿物颗粒之一

第 3 类为砷青铜冶炼渣。陈家山遗址所用砷料来源推测与当地多金属矿山有着较密关联。截止 2003 年，安徽省砷的累计采出量居全国第 5 位^[21]。安徽省砷资源主要分布在皖南，如铜陵天鹅抱蛋山硫铁矿床就蕴藏有砷 9.3 万吨^[22]。此类矿床浅表、氧化铁帽中的砷由于储藏浅、品位高可能已经为古代先民所使用。

冶炼砷青铜的第 3 类炉渣的平均 FeO 含量为 49.52%，冶炼红铜的第 1 类炉渣 FeO 含量为 49.17%，二者具有基本的 FeO 含量（表二），表明氧化矿物砷石或砷华矿石产量有限，且难免含有脉石。当时是否能够利用毒砂等矿物人工烧炼砷的氧化物（砷霜）来炼制砷青铜值得深入探讨。为冶炼砷青铜而引入的砷矿料并未带来明显的炉渣铁含量增加，显示引入的砷矿物并不含有很高的铁，应是砷的硫化物（雄黄 As₂S₃ 或雌黄 As₂S₃）或氧化物（As₂O₃），天然者称为砷石或砷华，人工烧制者称为砷霜）。使用雄黄、雌黄作为炼制砷青铜的合金矿料，会发生铜置换砷的反应，结果导致部分铜被转化为白冰铜；天然砷

第 4 类为砷锡青铜冶炼渣。国内多个地区都发现砷锡青铜的冶炼与使用，例如辽西地区就曾发现使用铜锡砷共生矿直接冶炼砷锡青铜的夏家店上层文化遗址群^[23]，河南偃师二里头遗址、甘肃临潭陈旗磨沟齐家文化遗址、新疆小河墓地、青海循化阿哈特拉墓地等都发现过砷锡青铜器物^[24]。从矿冶角度看，砷锡青铜的出现多与直接冶炼多金属共生矿或使用砷锡共生矿作为合金配料有关。

考虑到前述陈家山遗址锡矿料最可能来自赣北的判断，陈家山遗址出现砷锡青铜冶炼渣显示有这样一种可能：冶炼砷锡青铜的砷料与锡料一起来自赣北地区。赣北锡矿区各锡矿点都与毒砂（FeAsS）矿共生关系密切，例如德安彭山锡矿田中毒砂矿化就

比较强烈，1981年的一份地质报告称其中的曾家垅矿床共有矿体19个，原生矿的平均品位：锡0.78%、铜0.135%、砷0.305%，批准表内储量为：锡金属量B级5097吨，C级21204吨，D级8773吨，铜金属量D级7005吨，砷金属量D级13911吨^[25]；1986年另一份地质报告则指曾家垅矿区砷是“综合回收的有益组分，主要以独立矿物毒砂存在，毒砂多呈浸染状的柱状晶体分布，可予以综合利用。”（全矿区平均锡含量未超过1%，还伴生有低于0.5%的铜等元素）^[26]。此类与砷共生的锡矿作为冶炼合金的配料必然会在冶炼过程中带来砷。存在于此类矿石中的砷按现代地质文献给出的信息，其赋存状态是毒砂，但在古代开采的矿床氧化带中毒砂常被风化成臭葱石(FeAsO₄·2H₂O)等。古代与锡矿伴生的无论是毒砂，还是臭葱石，作为炼制青铜合金的原料与铜一起冶炼，都能产生砷锡青铜。

表二显示冶炼砷锡青铜的第4类炉渣FeO平均含量为56.5%，比冶炼红铜的第1类炉渣高出约7%，与第2类冶炼锡青铜的炉渣FeO含量接近，显示确因引入含铁的砷锡矿物而导致炉渣铁含量上升。

综上，陈家山遗址使用本地出产的铜矿首先冶炼红铜，然后加入锡(或/与)砷合金配料冶炼锡青铜、砷青铜、砷锡青铜。冶炼砷青铜的砷矿料可能来自本地，冶炼锡青铜、砷锡青铜的锡砷矿料最可能来自赣北砷锡矿区。

作者等近年开展了长江中下游的安徽、赣北、鄂东等地早期矿冶遗址调查，累计发现矿冶遗址商周时期的矿冶遗址近百处，枞阳县尚有除陈家山遗址以外的9处矿冶遗址。初步检测发现这些遗址的冶金技术内涵与陈家山遗址基本相同，表明长江中下游地区一系列商周中小型聚落上存在冶炼红铜、生产青铜的活动，有的遗址还发现铸造礼容器的陶范，显示了一种冶铸结合且砷青铜、(砷)锡青铜两种合金体系并存产业格局，与中原地区冶铸分离、礼容器铸造垄断在高等级聚落内的复杂产业格局有明显区别，这对于探索长江中下游青铜冶金与文明起源及早期发展具有重要的意义。

注释：

1[1]安徽省文物考古研究所. 安徽枞阳县汤家墩遗址发掘简报[J]. 中原文物, 2004(4):4-14.

2[2]李延祥, 崔春鹏, 李建西, 等. 大冶香炉山采集炉渣初步研究[J]. 江汉考古, 2015(2):93-100.

3[3]安庆市金鼎矿业服务有限公司. 安徽省枞阳县黄竹园铜金矿普查地质报告[M]. 北京:全国地质资料馆 116354号档案, 2011.

4[4]安徽省地勘局327地质队. 安徽省枞阳县陈庄铜(银)矿详查地质报告[M]. 北京:全国地质资料馆 108952号档案, 2008.

5[5]安徽省地质局326队. 安徽枞阳杨柳峰山区矿产评价报告[M]. 北京:全国地质资料馆 19626号档案, 1959.

6[6]华东冶金地质勘查研究院. 安徽省枞阳县桂花井斑岩型铜矿普查地质报告[M]. 北京:全国地质资料馆 98172号档案, 2004.

7[7]安徽省地质矿产勘查局327地质队. 安徽省枞阳县白柳地区铜矿床详查地质报告[M]. 北京:全国地质资料馆 108978号档案, 2009.

8[8]宫希成. 枞阳县井边东周采铜矿井调查[J]. 东南文化, 1992(5):89-90.

9[9]魏明秀. 水锡石——一种可能的工业矿物[J]. 地质地球化学, 1982(6):55-56.

-
- 10[10]江西省文物考古研究所铜岭遗址发掘队. 江西瑞昌铜岭商周矿冶遗址第一期发掘简报[J]. 江西文物, 1990(3):1-12.
- 11[11]江西省文物工作队, 德安县博物馆. 江西德安石灰山商代遗址试掘[J]. 东南文化, 1989(1):13-25.
- 12[12]江西省文物工作队, 九江市博物馆. 江西九江神墩遗址发掘简报[J]. 江汉考古, 1987(4):12-31.
- 13[13]江西省文物考古研究所, 德安县博物馆. 江西德安县陈家墩遗址发掘简报[J]. 南方文物, 1995(2):30-49.
- 14[14]江西省文物考古研究所, 德安县博物馆. 江西德安米粮铺遗址发掘简报[J]. 南方文物, 1993(2):1-18.
- 15[15]江西省文物考古研究所, 樟树市博物馆. 吴城:1973-2002年考古发掘报告[M]. 北京:科学出版社, 2005:143-152.
- 16[16]江西省地质局 916 大队. 江西德安曾家垅锡矿[M]. 北京:全国地质资料馆 72233 号, 1986.
- 17[17]李星强. 景德镇西北部八字脑锡(钨)矿地质特征及成因初探[J]. 资源环境与工程, 2007(3):245-248.
- 18[18]梅惠呈, 黄韶春, 刘九金. 江西云山复式岩体的地球化学特征及与锡成矿关系探讨[J]. 华南地质与矿产, 2012(2):100-105.
- 19[19]江西省地质局区域地质测量大队. 江西九岭山钨锡钼矿群地质查评报告[M]. 北京:全国地质资料馆 23293 号, 1960.
- 20[20]同[16].
- 21[21]肖细元, 陈同斌, 等. 中国主要含砷矿产资源的区域分布与砷污染问题[J]. 地理研究, 2008(1):201-212.
- 22[22]安徽省地质局 321 队. 安徽铜陵天鹅抱蛋山硫铁矿床评价报告[M]. 北京:全国地质资料馆 39315 号档案, 1964.
- 23[23]董利军. 夏家店上层文化矿冶遗址的考察研究[D]. 北京:北京科技大学, 2012.
- 24[24]梅建军. 中国早期冶金术研究的新进展[C]//科技考古(第3辑). 北京:科学出版社, 2011:135-154.
- 25[25]江西省地质局 916 大队. 江西省德安县曾家垅矿区锡矿勘探地质报告[M]. 北京:全国地质资料馆 64736 号档案, 1981.
- 26[26]同[16].